

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

02 June 2000 (02.06.00)

International application No.:

PCT/EP99/08850

Applicant's or agent's file reference:

0050/980442

International filing date:

18 November 1999 (18.11.99)

Priority date:

26 November 1998 (26.11.98)

Applicant:

DANIEL, Thomas et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

31 March 2000 (31.03.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

**BEST AVAILABLE COPY**

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/980442	
International application No. PCT/EP99/08850	International filing date (day/month/year) 18 November 1999 (18.11.99)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address FRENZ, Volker Siebenmorgenweg 8 D-55246 Mainz-Kostheim Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input checked="" type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address HERFERT, Norbert Obergasse 59a D-63674 Altenstadt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: <b>Applicant/inventor FRENZ, Volker was deleted from the records. Instead, HERFERT, Norbert was added.</b>		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Dorothee Mülhausen

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



1281  
09/83/915  
Translation  
16E1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED  
JUN 20 2001  
TECH CENTER 1600/2900  
4

Applicant's or agent's file reference 0050/980442	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08850	International filing date (day/month/year) 18 November 1999 (18.11.99)	Priority date (day/month/year) 26 November 1998 (26.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 20/04,		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 31 March 2000 (31.03.00)	Date of completion of this report 07 June 2000 (07.06.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08850

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08850

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 12	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

1. The subjects of the claims are novel (PCT Article 33(2)). None of the documents cited in the search report describes hydrogels based on olefinically unsaturated carboxylic acids or derivatives thereof which are obtained by adding a specific alkali salt of silicic acid to the polymerization mixture before the drying process.
2. The subjects of the claims involve an inventive step (PCT Article 33(3)). The problem to be solved by the present application was to provide hydrogels which possess improved mechanical stability and are characterized by increased liquid permeability of the swollen gel particles. This problem was to be solved without one of the conventional crosslinking substances (page 2, lines 24 - 29).

This problem is not mentioned in the prior art, including the closest document WO-A-93/17066 (D1). It is mentioned in that document that mixing of the components may take place in water; however, dry mixing of the polymer with the silicon compound is preferred (page 2, line 28 to page 3, line 6).

.../...

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(Continuation of V.2)

Moreover the alkali silicates mentioned in the present Claim 1 are not mentioned in D1. Consequently, a person skilled in the art could not obtain a suggestion for solving the stated problem from D1.

3. Industrial applicability (PCT Article 33(4)):  
present.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> C08F 20/04, A61L 15/18, 15/60	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 00/31157 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. Juni 2000 (02.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/08850 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. November 1999 (18.11.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 54 575.4      26. November 1998 (26.11.98)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> DANIEL, Thomas [DE/DE]; Joseph-Hayden-Str.7, D-67165 Waldsee (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60386 Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). ENGELHARDT, Friedrich [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> HYDROGELS ABSORBING AQUEOUS FLUIDS <b>(54) Bezeichnung:</b> WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN ABSORBIERENDE HYDROGELE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to hydrogels capable of absorbing aqueous fluids, which hydrogels are produced by polymerization of olefinically unsaturated carboxylic acids or their derivatives. The hydrogels are characterized in that before, during or after the polymerization reaction and before drying a silicic acid alkali salt of the general formula (I) <math>M_2O \times n SiO_2</math> is added to the polymerization reaction mixture. In said formula M is an alkali metal and n is a number between 0.5 and 4. The hydrogel obtained in this way is then dried at an elevated temperature. The invention also relates to a method for producing said hydrogels and to their use for absorbing aqueous fluids.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele, hergestellt durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisations-Reaktionsmischung vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion und vor der Trocknung ein Alkalisalz der Kieselsäure der allgemeinen Formel (I) <math>M_2O \times n SiO_2</math>, wobei M ein Alkalimetall bedeutet, und n eine Zahl zwischen 0,5 bis 4 ist, zugesetzt wird, und das so erhaltenen Hydrogel danach bei erhöhter Temperatur getrocknet wird, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



## Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrogele, hergestellt unter Verwendung von Salzen der Kieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

10

Es handelt sich bei den erfindungsgemäßen wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden Hydrogelen um wasserunlösliche, Carboxylatgruppen enthaltende Polymere, welche eine Polysilikatmatrix enthalten und in der Lage sind unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen

15 wäßrige Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut aufzunehmen und die absorbierten Flüssigkeitsmengen unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten.

Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher  
20 Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck bilden, kann man die Polymerisatpartikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung, der Nachvernetzung, unterwerfen.

25 Bevorzugt werden zur Nachvernetzung solche Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen ausbilden können, siehe EP-A-0 349 240. Man bezeichnet solche Substanzen als Vernetzungsmittel oder Vernetzer.

30

Als Vernetzungsmittel sind Polyglycidylether, Haloepoxiverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate bekannt. Des weiteren werden in der DE-A-3 314 019, EP-A-0 317 106 und DE-A-3 737 196 polyfunktionelle Aziridinverbindungen, Alkyl-di-(tri)halogenide

35 und öllösliche Polyepoxidverbindungen als Vernetzer genannt.

Nach der DE-A-4 020 780 wird eine verbesserte Absorption unter Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylencarbonat erreicht.

40

Die nachträgliche Zugabe von feinteiligen amorphen Polykieselsäuren (Silica) wie AERIL<sup>®</sup> oder CAB-O-SIL<sup>®</sup> oder Bentoniten auf die Oberfläche von Pulvern oder Granulaten, zur Konfektionierung absorbierender Polymerer ist ebenfalls bekannt. So lehren die

45 EP-A-0 450 923, EP-A-0 450 922, DE-A-3 523 617, US-A-5 140 076 und US-A-4 734 478 den Zusatz von Silica bei dem Prozeß der Oberflächennachvernetzung von trockenen Pulvern absorbierender Poly-

## 2

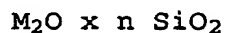
mere mit carboxylgruppenreaktiven Vernetzersubstanzen. Ferner beschreibt die US-4 286 082 Mischungen von Silica mit absorbierenden Polymeren für den Einsatz in Hygieneartikeln. Die JP 65 133 028A und JP 61 017 542B beschreiben Abmischungen von 5 hydrophoben Silica Typen mit absorbierenden Polymeren. Die EP-A-0 341 951, US-A-4 990 338 und US-A-5 035 892 beschreiben den Einsatz von Silica bei der Herstellung antimikrobiell ausgerüsteter absorbierender Polymere. In der US-A-4 535 098 und EP-A-0 227 666 ist schließlich der Zusatz von kolloidalen Träger- 10 substanzen auf Basis Silica zur Steigerung der Gelstärke absorbierender Polymere beschrieben.

Durch diese beschriebenen "Trocken"-Abmischungen, bei denen die Zusatzstoffe lediglich auf der Oberfläche des Polymer haften, 15 wird jedoch das Eigenschaftsprofil der absorbierenden Hydrogele verändert, z.B. werden sie hydrophiliert oder hydrophobiert, wodurch vorrangig die Flüssigkeitsaufnahmegeschwindigkeit beeinflusst wird. Zusätzlich wird dadurch zum Teil auch die Gelfestigkeit der gequollenen Partikel verstärkt, jedoch ist allen diese 20 Polymeren gemeinsam, daß die Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Permeabilität) durch gequollenes Gel, unabhängig von der Akquisitionszeit unbefriedigend ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Hydro- 25 gele herzustellen, welche sich insbesondere durch eine verbesserte mechanische Stabilität, sowie eine gesteigerte Flüssigkeits-Permeabilität der gequollenen Gelteilchen auszeichnen. Diese Aufgabe sollte ohne eine der üblichen Vernetzersubstanzen erfüllt werden.

30 Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die Verwendung von Salzen der Kieselsäure gelöst, die vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion, aber noch vor der Trocknung der Hydrogele diesen zugesetzt werden.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele, hergestellt durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisations-Reaktionsmischung 40 vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion und vor der Trocknung ein Alkalisalz der Kieselsäure der allgemeinen Formel I



(I),

wobei M ein Alkalimetall bedeutet, und n im allgemeinen eine Zahl zwischen 0,5 bis 4 ist, zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel danach bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

- 5 Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 70, insbesondere 1 bis 40, speziell 1 bis 20 Gew.-%, berechnet auf  $\text{SiO}_2$ , bezogen auf das Gesamtmonomergewicht eingesetzt, d.h. daß 100 Gew.-% Einsatz von Verbindungen der Formel I den Einsatz gleicher Gewichtsmengen
- 10 Monomerer und Silikate bedeutet. M bedeutet vorzugsweise Natrium oder Kalium.

- Die Herstellung dieser Alkalisilicate ist allgemein bekannt und erfolgt durch Umsetzung von wäßrigem Alkali mit  $\text{SiO}_2$  oder durch
- 15 Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Alkalicarbonaten bei hohen Temperaturen im Molverhältnis 1:2 bis 4:1. Die abgekühlten glasigen Schmelzen sind in Wasser löslich und werden deshalb auch als "Wassergläser" bezeichnet.

- 20 Die im Handel erhältlichen wäßrigen Lösungen der Alkalisilicate gemäß Formel I werden durch Auflösen der festen Schmelzen in überhitztem Wasser unter Druck gewonnen.

- Die wäßrigen Lösungen der Alkalisilicate (Wassergläser) reagieren
- 25 infolge teilweiser Hydrolyse alkalisch. Sie enthalten neben Alkali- und Hydroxid-Ionen auch Monosilicat-Ionen,  $\text{HSiO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , sowie cyclische und raumvernetzte Polysilicat-Ionen.

- 30 Beim Ansäuern wäßriger Alkalisilicatlösungen entstehen kugelförmig aufgebaute amorphe Polykieselsäuren, sogenannte Kieselsole, welche leicht zu einer gallertartigen Masse erstarren (Kiesel-Hydrogele). In ihr liegt ein durch zahlreiche wasser-gefüllte Poren durchsetztes Polykondensat kugelförmiger Poly-
- 35 kiesel-säuren vor. Aus dem Hydrogel erhält man durch Trocknen bei höheren Temperaturen feste Kieselgele, als besondere Form davon "Kiesel-Aerogele".

- Als olefinisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate
- 40 kommen insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und -phosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäurehalbester, deren Salze, Acrylamid, N-Vinylamide oder Gemische davon in Frage. Bevorzugt sind Acrylsäure und deren Salze.

Die Herstellung und Verwendung derartiger zur Hydrogelbildung befähigter Polymere ist in zahlreichen Patentschriften wie der EP-A-0 316 792, EP-A-0 400 283, EP-A-0 343 427, EP-A-0 205 674 und DE-A-4 418 818 beschrieben.

5

Die Polymerisation wird bevorzugt in homogener Phase z.B. in wäßriger Lösung als sogenannte Gelpolymerisation durchgeführt.

Die Polymerisation kann wie allgemein bekannt durch Radikalbildner wie zum Beispiel organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbindungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Azo-diisobutyronitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren.

15

Die Polymerisation kann schließlich auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Vorzugsweise werden die sauren Polymerisate nach der Polymerisation mit Mischungen aus Alkalisilikaten und Alkalihydroxiden, bevorzugt in Form deren wäßriger Lösungen, neutralisiert. Ebenfalls bevorzugt werden die sauren Polymerisate mit Mischungen aus Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten neutralisiert.

25 Vorzugsweise werden die sauren Polymerisate auf pH-Werte zwischen 3,5 und 9,0, insbesondere auf 4,0 und 6,5 neutralisiert.

Die Trocknungstemperaturen für die nachfolgende Trocknung der Hydrogele liegen vorzugsweise im Bereich zwischen 40°C und 300°C, insbesondere zwischen 120°C und 220°C.

Bei einem pH-Wert des Polymeren von 5,0 bis 9,0 liegt die Gelpermeabilität, gemessen als GLP, vorzugsweise mindestens bei  $25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$ , besonders bevorzugt mindestens bei  $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$  und insbesondere mindestens bei  $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$ .

Bei einem pH-Wert des Polymeren von kleiner 5,0 beträgt die Gelpermeabilität gemessen als GLP insbesondere mindestens  $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$ , bevorzugt mindestens  $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$  und besonders bevorzugt mindestens  $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{sec/g}$ .

Die erfindungsgemäßen Hydrogele eignen sich in hervorragender Weise als Absorbentien für wäßrige Flüssigkeiten, beispielsweise zur Absorption wäßriger Lösungen, Dispersionen und Emulsionen, insbesondere zur Absorption von Körperflüssigkeiten wie Blut und

Urin, zur Herstellung von Artikeln zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten und zur Herstellung absorbierender Hygieneartikel.

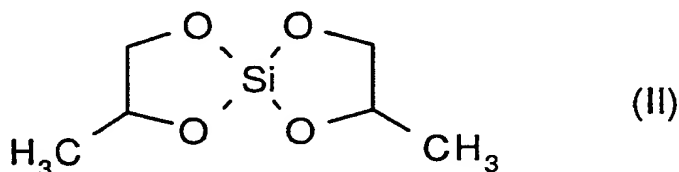
Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers"

- 5 (SAP) zum Einsatz von Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden, eignen sich insbesondere erfindungsgemäße Hydrogele auf Basis Acrylsäure, wobei diese teilweise als Alkali- oder Aminsatz vorliegen können. Die Neutralisation erfolgt erfindungsgemäß unter Zusatz von Alkali-Silikaten.

10

Durch Nachvernetzung, insbesondere in der Oberfläche mit Mono-, Bis- und Polyoxazolidinonen, mit dem cyclischen Ester aus Propan-  
diol mit Kieselsäure der Formel II

15



20

oder mit Verbindungen, welche mindestens 2 carboxylgruppen-  
reaktive funktionelle Gruppen im Molekül enthalten, wie Di-,  
Tri-, oder Polyepoxide, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether oder  
Haloepoxiverbindungen oder Polyaminverbindungen sowie mehrwertige  
25 Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan,  
kann die Wirkung hinsichtlich Absorption unter Druck wesentlich  
verbessert werden.

Das erfindungsgemäße Polymer hat im gequollenen Zustand einen  
30 härteren, stärker kristallinen Charakter, was zum einen ein  
Aneinanderkleben unterdrückt und woraus zum anderen eine ver-  
besserte Flüssigkeitsweiterleitung oder Drainage, insbesondere  
unter Gewichtsbelastung resultiert.

- 35 In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigen-  
schaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert und in dem  
Kapitel Prüfmethode werden die Vorschriften zur Bestimmung der  
Eigenschaften der Hydrogele beschrieben.

#### 40 Prüfmethode

Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

- Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im  
45 Teebeutel bestimmt. Es werden  $0,2000 \pm 0,0050$  g getrocknetes  
Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm,  
Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%igen

## 6

Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels.

Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst läßt man einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Hydrogel als sogenannten Blindwert mitlaufen.

10

Retention CRC [g/g] = (Auswaage - Blindwert - Einwaage)/Einwaage

wobei

15 Auswaage das Naßgewicht des mit Probe gequollenen und zentrifugierten Teebeutels mit Inhalt

Einwaage das Probengewicht trocken und

20 Blindwert das Naßgewicht des leeren Teebeutels nach Zentrifugieren ist.

Absorption unter Druck:

25 Bei der Absorption unter Druck werden  $0,1600 \pm 0,0050$  g trockenes Hydrogel gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 33 mm, Durchmesser = 25 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron) aufgeklebt ist.

30

Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird in eine Petrischale (Höhe = 10 mm, Durchmesser = 100 mm) gestellt, welche 13 ml 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält. Man

35 läßt das Hydrogel für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel aus der Petrischale heraus und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

40 Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL [g/g]} = (\text{Wb} - \text{Wa}) / \text{Ws}$$

45 wobei Wb die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist,

Wa die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist,

Ws die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

5

Die Apparatur besteht aus Messzylinder + Abdeckplatte.

Permeabilität (GLP):

- 10 Die Permeabilität einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi wird, wie in der EP-A-0 640 330 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability (GLP) einer gequollenen Gelschicht aus superabsorbierendem Polymerisat bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentschrift auf Seite 19 und in Figur 8
- 15 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert wurde, daß die Glasfritte (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Durchbohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Prüfmethode bleibt unverändert gegenüber der Beschreibung in der EP-A-0 640 330 und der DE-A-195 43 366. Der Durchfluß (g NaCl-Lösung/sec) wird automatisch in bestimmten Zeitintervallen erfaßt.

25 
$$GLP = (F_g(t=0) \cdot L_0) / (d \cdot A \cdot WP) \text{ (cm}^3 \cdot \text{sec/g)}.$$

Wobei ( $F_g(t=0)$ ) den Durchfluß der NaCl-Lösung in g/sec, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten  $F_g(t)$  der Durchflußbestimmungen durch Extrapolation gegen  $t=0$  erhalten wird,  $L_0$  die

30 Dicke der Gelschicht in cm,  $d$  die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm<sup>3</sup>,  $A$  die Fläche der Gelschicht in cm<sup>2</sup> und  $WP$  den hydrostatischen Druck über der Gelschicht in dyn/cm<sup>2</sup> darstellt.

#### Beispiel 1

35

- Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 2 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 1080 g auf 15°C abgekühltes vollentsalztes Wasser vorgelegt und 430 g Acrylsäure sowie 3,4 g Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung ein-
- 40 geleitet (ca. 2 l/min. für ca. 20 min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> werden 7,7 g einer 10 gew.-%igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben, nach weiterem N<sub>2</sub>-Einleiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer 1 gew.-%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung
- 45 zugegeben und schließlich bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1 gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis

auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 10 g Natron-Wasserglas (27 gew.-%ig bez SiO<sub>2</sub> und 14 gew.-%ig bez. NaOH), gelöst in 228,2 g Natronlauge 50 gew.-%ig versetzt  
5 (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel bei Temperaturen über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u.a. gekennzeichnet durch  
10 folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 Gew.-%: Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) 2,1 %, Absorption unter Druck AUL (20 g/cm<sup>2</sup>) = 20,9 g/g, Permeabilität (GLP) =  $3 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>sec/g).

15 100 g des so erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvermischaggregat mit 10g einer homogenen Lösung, bestehend aus 3,0 g Methanol, 7,0 g Wasser und 0,1g Ethylenglykoldiglycidylether besprüht und während eines Zeitraumes von 40 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

20

Es wurde ein Produkt mit folgenden Kenndaten (gemessen in 0,9 %iger wäßriger NaCl-Lösung) erhalten:

Zentrifugenretention: 33,1 g/g

25 AUL (60g/cm<sup>2</sup>) : 24,7 g/g  
GLP :  $60 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>sec/g).

#### Vergleichsbeispiel 1

30 Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 1, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Gels keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 168 g 50 gew.-%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das sich dadurch von dem Produkt aus Bei-  
35 spiel 1 unterscheidet, daß es keinerlei Permeabilität aufweist, d.h. keine Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht durchläßt und die GLP somit einen Wert von 0 ( $10^{-7}$ cm<sup>3</sup>sec/g) aufweist. Wird dieses Produkt analog Beispiel 1 oberflächennachvernetzt, weist das nachvernetzte Produkt lediglich eine Permeabilität (GLP) von  
40 20 ( $10^{-7}$ cm<sup>3</sup>sec/g) auf.

#### Beispiel 2

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten  
45 Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3500 g vollentsalztem Wasser mit einer Temperatur von 4°C vorgelegt und 1800 g Acrylsäure unter Rühren zufließen gelassen. Es



werden nun 10,8 g Pentaerythritholtriallylether zugesetzt und die Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe des Initiatorsystems, bestehend aus 2,5 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g vollentsalztem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 50 g vollentsalztem Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g vollentsalztem Wasser nacheinander unter Rühren. Die Reaktionslösung wird ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur auf ca. 90°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe einer Lösung von 0,96 g Natrium-Wasserglas 27 %ig (der Firma MERCK) in 216,6 g NaOH 50 %ig mechanisch zerkleinert und anschliessend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers wurden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 7 ml Wasser, 3 g Methanol und 0,20 g 2-Oxazolidinon besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei 175°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch folgende Produktdaten:

Zentrifugenretention: 24,6 g/g  
25 AUL (60g/cm<sup>2</sup>) : 23,9 g/g  
GLP : 8 (×10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>sec/g).

#### Vergleichsbeispiel 2

30 Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 2, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Gels keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 218,2 g 50 gew.-%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das nach Oberflächennachvernetzung analog  
35 Beispiel 2 eine Permeabilität (GLP) von lediglich 4 (×10<sup>-7</sup>cm<sup>3</sup>sec/g) aufweist.

#### Beispiel 3

40 Es wird vollkommen analog zu Beispiel 2 polymerisiert, jedoch werden bei der Aufarbeitung 1000 g des zerkleinerten Gels mit einer Lösung aus 4,9 g Na-Wasserglas 35 %ig (27 % SiO<sub>2</sub> + 8 % Na<sub>2</sub>O) in 215,2 g NaOH 50 gew.-%ig neutralisiert und getrocknet. 100 g des Polymerpulvers werden in einem Labormischaggregat mit einer  
45 Lösung von 0,01 g Sorbitanmonococoat und 0,25 g N-Methyloxazolidinon in 10 ml Wasser besprüht und während eines Zeit-

## 10

raumes von 45 Minuten bei 180°C getempert. Das erhaltene Produkt ist gekennzeichnet durch folgende Daten:

Zentrifugenretention CRC : 31,3 g/g

5 Absorption unter Druck, AUL 60 g/cm<sub>2</sub> : 21,4 g/g

Permeabilität (GLP): 4 ( $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>sec/g)

## Vergleichsbeispiel 3

- 10 Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 3, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Gels keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 221,5 g 50 gew.-%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das nach Oberflächennachvernetzung analog
- 15 Beispiel 3 folgende Daten aufweist:

Zentrifugenretention CRC : 31,8 g/g

Absorption unter Druck, AUL 60 g/cm<sub>2</sub> : 20,9 g/g

Permeabilität (GLP): 1 ( $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>sec/g)

20

## Vergleichsbeispiel 4

- Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2837 g auf 10°C abgekühltes vollentsalztes
- 25 Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 8,3 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g vollentsalztem Wasser zugegeben, nach weiterem N<sub>2</sub>-Ein-
- 30 leiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,3 ppm werden 12,165 g einer 0,47 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,0 ppm werden 16,5 g einer 0,1 gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren
- 35 Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 216,7 g Natronlauge 50 gew.-%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelparti-
- 40 kel bei Temperaturen über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u.a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 Gew.-%:

Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) : 3,7 %,

Absorption unter Druck (AUL, 21 g/cm<sup>2</sup>) : 11,1 g/g,

5 Zentrifugenretention (CRC) : 33,8 g/g,

Permeabilität (GLP) : 0,1 (10<sup>-7</sup>cm<sup>3</sup>sec/g).

In analoger Weise wurden jeweils 1000 g gemäß Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Polyacrylatgels jetzt mit unterschiedlichen  
10 Mischungs-Mengen Na-Wasserglas/NaOH 50 %ig bzw. Na-Wasserglas/Alkalicarbonat neutralisiert. Verwendet wurde jeweils Natronwasserglas der Firma MERCK mit einem Gehalt von 27 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 8 Gew.-% Na<sub>2</sub>O.

15 Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 4 bis 9 sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1

20	Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	Alkali (für 1000 g Gel)	pH	CRC g/g	AUL (21 g/cm <sup>2</sup> ) g/g	GLP 10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> sec/g
25	Vergl. 4	----	216,7 g NaOH 50%	5,83	33,8	11,1	0,1
	4	288,9	124,2 g NaOH 50%	5,65	17,9	20,5	10
	5	288,9	110,0 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,66	17,1	19,9	8
	6	288,9	85,0 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,63	18,0	20,1	11
30	7	481,5	62,6 g NaOH 50%	5,49	15,0	17,3	32
	8	481,5	124,2 g NaOH 50%	7,48	15,4	16,9	28
	9	674,0	1,0 g NaOH 50%	5,20	11,9	14,8	45

Vergleichsbeispiel 4a:

35

100 g des gemäß Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvermischaggregat mit 10,42 g einer homogenen Lösung, bestehend aus 6,0 g 1,2-Propandiol, 2,3g Wasser, 2,0 g eines Polyamidoaminharzes in 15 %iger wäßriger Lösung (RESAMIN® VHW  
40 3608 der Clariant GmbH) und 0,12 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

Es wurde ein Produkt mit folgenden Kenndaten (gemessen in

45 0,9 gew.-%iger wäßriger NaCl-Lösung) erhalten:

Zentrifugenretention: 28,2g/g

AUL (60g/cm<sup>2</sup>) : 24,6 g/g  
GLP : 20 (10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>sec/g).

In analoger Weise zu Vergleichsbeispiel 4a wurden weitere gemäß  
5 Vergleichsbeispiel 4 hergestellte und mit unterschiedlichen  
Mischungsmengen Na-Wasserglas/NaOH 50 %ig neutralisierte Poly-  
acrylatgele oberflächennachvernetzt.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele  
10 10 bis 15 sind folgender Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

15	Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel)	NaOH 50 %ig (für 1000 g Gel)	CRC	AUL (60 g/cm <sup>2</sup> )	GLP
		g	g	g/g	g/g	10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> sec/g
	Vergl. 4a	----	216,7	28,2	24,6	20
20	10	9,6	213,6	27,2	24,0	35
	11	19,3	210,5	26,7	23,3	41
	12	28,9	207,4	24,7	23,2	52
	13	38,5	204,3	24,3	22,9	65
	14	48,1	201,3	24,2	22,7	75
25	15	96,3	155,1	22,7	21,4	87

## Beispiel 16

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten  
30 Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden  
3650 g vollentsalztem Wasser mit einer Temperatur von 20°C vorge-  
legt und 500 g Natriumhydrogencarbonat darin suspendiert. 2000 g  
Acrylsäure werden unter Rühren zufließen gelassen, wobei sich die  
Monomerlösung bis auf ca. 13°C abkühlt. Geschwindigkeitsbestimmend  
35 für die Acrylsäure-Zugabe ist die Schaumentwicklung als Folge der  
Freisetzung von CO<sub>2</sub>. Es werden nun 3 g Sorbitanmonococoat, disper-  
giert in 100 g vollentsalztem Wasser sowie 8,1 g Allylmethacrylat  
zugesetzt und die Lösung durch Einleiten von Stickstoff inerti-  
siert. Dann erfolgt nacheinander unter Rühren die Zugabe des  
40 Initiatorsystems, bestehend aus 1,66 g 2,2'-Azobis-amidinopropan-  
dihydrochlorid, gelöst in 20 g vollentsalztem Wasser, 3,3 g  
Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g vollentsalztem Wasser sowie  
0,3 g Ascorbinsäure, gelöst in 25g vollentsalztem Wasser. Die  
Reaktionslösung wird ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch die  
45 einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis  
auf ca. 110°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

Je 1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe je einer Lösung von unterschiedlichen Mengen Na-Wasserglas 27 %ig (der Firma MERCK) in NaOH 50 %ig mechanisch zerkleinert und anschließend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden im Heißluftstrom einer Temperatur von 170°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 16 bis 19 sind folgender Tabelle 3 zu entnehmen:

10

Tabelle 3

Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	NaOH 50 %ig (für 1000 g Gel) g	pH	CRC g/g	AUL (35 g/cm <sup>2</sup> ) g/g	GLP 10 <sup>-7</sup> cm <sup>3</sup> sec/g
16 (Vergl.)	---	18,35	4,4	20,7	10,8	2,5
17	30,8	---	4,3	17,2	15,4	14
18	61,7	---	4,3	17,7	15,3	23
19	123,3	---	4,5	18,7	15,6	27

## Beispiel 20

25

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2942 g auf 10°C abgekühltes vollentsalztes Wasser vorgelegt und 1000 g Acrylsäure sowie 4,5 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub> wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g vollentsalztem Wasser zugegeben, nach weiterem N<sub>2</sub>-Einleiten und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,3 ppm werden 12 g einer 0,47 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,0 ppm werden 16,5 g einer 0,1 gew.-%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 70°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird.

40

Je 1000 g des so hergestellten Gels werden mechanisch zerkleinert und mit NaOH (Beispiel 20) oder mit Na-Wasserglas 27 %ig (der Firma MERCK) (Beispiele 21-24) neutralisiert und anschließend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden im Heißluftstrom einer Temperatur von 100°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

45

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 20 bis 24 sind folgender Tabelle 4 zu entnehmen:

Tabelle 4

	Beispiel	Na-Wasserglas	NaOH 50 %ig	pH	CRC	GLP
		(für 1000 g Gel)	(für 1000 g Gel)			
		g	g		g/g	$10^{-7} \text{cm}^3 \text{sec/g}$
5						
10	20 (Vergl.)	----	75	4,36	29,5	1
	21	244	---	4,03	15,3	12
	22	305	---	4,25	18,9	17
	23	350	---	4,36	19,7	21
15	24	400	---	4,50	20,6	25

## Beispiel 25

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2840 g auf 10°C abgekühltes vollentsalztes Wasser vorgelegt, 77,0 g Natronwasserglas 35 %ig der Fa. MERCK (27 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  + 8 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Wasserglas und Acrylsäure müssen langsam und in der richtigen Reihenfolge zugegeben werden, um ein Ausfällen des Na-Silikats zu vermeiden. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm  $\text{O}_2$  wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g vollentsalztem Wasser zugegeben, nach weiterem  $\text{N}_2$ -Einleiten und einem  $\text{O}_2$ -Gehalt von 1,3 ppm werden 12,165 g einer 0,47 %igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zugegeben und schließlich bei einem  $\text{O}_2$ -Gehalt von 1,0 ppm werden 16,0 g einer 0,1 %igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 198 g Natronlauge 50 gew.-%ig versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel auf einem Walzentrockner bei Temperaturen von ca. 180°C Trockneroberfläche getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u.a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %:

Absorption unter Druck : (AUL, 21 g/cm<sup>2</sup>) : 21,6 g/g,

45 Zentrifugenretention (CRC) : 30,0 g/g.

## 15

100 g des erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvermischaggregat mit 10,00 g einer homogenen Lösung, bestehend aus 3,83 g 1,2-Propandiol, 4,05 g Wasser, 2,0 g eines Polyamidoaminharzes in 15 %iger wässriger Lösung (RESAMIN VHW 3608® der CLARIANT GmbH) und 0,12 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

Es wurde ein Produkt erhalten, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %.

10

Zentrifugenretention: 26 g/g

AUL (60g/cm<sup>2</sup>) : 24 g/g

GLP : 62 (10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>sec/g).

## 15 Vergleichsbeispiel 25

Vollkommen analog zu Beispiel 25 wird polymerisiert, mit dem Unterschied, daß kein Natronwasserglas verwendet wird und stattdessen bei der anschließenden Neutralisation für 1000 g Polymer- gel jetzt 214 g NaOH 50 gew.-%ig verwendet werden. Auch Trocknung und Mahlung sind identisch zu Beispiel 25.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u.a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %:

25 Absorption unter Druck (AUL, 21 g/cm<sup>2</sup>) : 12,0 g/g

Zentrifugenretention (CRC) : 32,8 g/g.

100 g des erhaltenen Produktes wurden ebenfalls vollkommen analog zu Beispiel 25 oberflächennachvernetzt, wobei ein Produkt erhalten wurde, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %.

Zentrifugenretention: 28 g/g

AUL (60g/cm<sup>2</sup>) : 24 g/g

35 GLP : 33 (10<sup>-7</sup> cm<sup>3</sup>sec/g).

40

45

## Patentansprüche

1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele, hergestellt  
5 durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbon-  
säuren oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Polymerisations-Reaktionsmischung vor, während oder nach der  
Polymerisationsreaktion und vor der Trocknung ein Alkalisalz  
der Kieselsäure der allgemeinen Formel I
- 10
- $$M_2O \times n SiO_2 \quad (I),$$
- wobei M ein Alkalimetall bedeutet, und n eine Zahl zwischen  
0,5 bis 4 ist, zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel  
15 danach bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.
2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit  
Alkalisilicaten in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 100 Gew.-%,  
berechnet auf  $SiO_2$ , bezogen auf das Gesamtmonomergewicht,  
20 versetzt werden.
3. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit  
Alkalisilicaten in Mengen von 1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, be-  
rechnet auf  $SiO_2$ , bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, ver-  
25 setzt werden.
4. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß die sauren Polymerisate mit Mischungen aus Alkalisilika-  
ten und Alkalihydroxiden neutralisiert werden.
- 30
5. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß die sauren Polymerisate mit Mischungen aus Alkalisilika-  
ten und Alkalicarbonaten neutralisiert werden.
- 35 6. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die sauren Polymerisate auf pH-Werte von 3,5 bis 9,0 neu-  
tralisiert werden.
7. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
40 daß die Trocknungstemperaturen im Bereich von 40°C bis 300°C  
liegen.
8. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei einem pH-Wert des Polymeren von 5,0 bis 9,0 die Gel-  
45 permeabilität gemessen als GLP mindestens  $25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$  be-  
trägt.



9. Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert des Polymeren von kleiner 5,0 die Gel-permeabilität gemessen als GLP mindestens  $4 \times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>sec/g beträgt.
- 5
10. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1, indem man der Polymerisationsmischung der Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion und vor
- 10 der Trocknung ein Alkalisalz der Kieselsäure der Formel I zu-  
setzt und das so erhaltene Hydrogel danach bei erhöhter Temperatur trocknet.
11. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 zur Absorption wäß-  
15 riger Lösungen, Dispersionen und Emulsionen.
12. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von  
Artikeln zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08850

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F20/04 A61L15/18 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 17066 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 2 September 1993 (1993-09-02)	
A	US 5 032 628 A (SU CHOI) 16 July 1991 (1991-07-16)	
A	EP 0 471 595 A (SOC. FRANCAISE HOECHST) 19 February 1992 (1992-02-19)	
A	EP 0 629 411 A (SANYO CHEM. IND.) 21 December 1994 (1994-12-21)	
A	CH 185 779 A (P. HARTMANN A.G.) 2 November 1936 (1936-11-02)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2000

Date of mailing of the international search report

13/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08850

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317066	A	02-09-1993	AU 3638193 A MX 9300923 A ZA 9301195 A	13-09-1993 29-07-1994 21-02-1994
US 5032628	A	16-07-1991	KR 9108293 B	12-10-1991
EP 471595	A	19-02-1992	FR 2665903 A CA 2045425 A JP 4256435 A US 5147921 A	21-02-1992 15-02-1992 11-09-1992 15-09-1992
EP 629411	A	21-12-1994	FI 942915 A JP 7088171 A	19-12-1994 04-04-1995
CH 185779	A		NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/08850

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F20/04 A61L15/18 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 17066 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 2. September 1993 (1993-09-02)	
A	US 5 032 628 A (SU CHOI) 16. Juli 1991 (1991-07-16)	
A	EP 0 471 595 A (SOC. FRANCAISE HOECHST) 19. Februar 1992 (1992-02-19)	
A	EP 0 629 411 A (SANYO CHEM. IND.) 21. Dezember 1994 (1994-12-21)	
A	CH 185 779 A (P. HARTMANN A.G.) 2. November 1936 (1936-11-02)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

2. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08850

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9317066	A	02-09-1993	AU	3638193 A	13-09-1993
			MX	9300923 A	29-07-1994
			ZA	9301195 A	21-02-1994
US 5032628	A	16-07-1991	KR	9108293 B	12-10-1991
EP 471595	A	19-02-1992	FR	2665903 A	21-02-1992
			CA	2045425 A	15-02-1992
			JP	4256435 A	11-09-1992
			US	5147921 A	15-09-1992
EP 629411	A	21-12-1994	FI	942915 A	19-12-1994
			JP	7088171 A	04-04-1995
CH 185779	A		KEINE		

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 14 January 2000 (14.01.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0050/980442	
International application No. PCT/EP99/08850	International filing date (day/month/year) 18 November 1999 (18.11.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 26 November 1998 (26.11.98)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 Nove 1998 (26.11.98)	198 54 575.4 ✓	DE	23 Dece 1999 (23.12.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  N. Wagner  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/08850

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F20/04 A61L15/18 A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 17066 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 2 September 1993 (1993-09-02)	
A	US 5 032 628 A (SU CHOI) 16 July 1991 (1991-07-16)	
A	EP 0 471 595 A (SOC. FRANCAISE HOECHST) 19 February 1992 (1992-02-19)	
A	EP 0 629 411 A (SANYO CHEM. IND.) 21 December 1994 (1994-12-21)	
A	CH 185 779 A (P. HARTMANN A.G.) 2 November 1936 (1936-11-02)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2000

Date of mailing of the international search report

13/03/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Cauwenberg, C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Appl. Application No

PCT/EP 99/08850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317066 A	02-09-1993	AU 3638193 A MX 9300923 A ZA 9301195 A	13-09-1993 29-07-1994 21-02-1994
US 5032628 A	16-07-1991	KR 9108293 B	12-10-1991
EP 471595 A	19-02-1992	FR 2665903 A CA 2045425 A JP 4256435 A US 5147921 A	21-02-1992 15-02-1992 11-09-1992 15-09-1992
EP 629411 A	21-12-1994	FI 942915 A JP 7088171 A	19-12-1994 04-04-1995
CH 185779 A		NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 09 JUN 2000

## PCT

WIPO

PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/980442	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08850	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 26/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F20/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dies r Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  31/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  07.06.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Simmerl, R  Tel. Nr. +49 89 2399 8515 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08850

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-15 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

### 2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**Zu Abschnitt V.:**

1. Der Gegenstand der Ansprüche ist neu (Art. 33(2) PCT). Keines der im Recherchenbericht zitierten Dokumente beschreibt Hydrogele auf der Basis von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, welche dadurch erhalten werden, daß der Polymerisationsmischung vor der Trocknung ein bestimmtes Alkalisalz der Kieselsäure zugesetzt wird.
2. Der Gegenstand der Ansprüche beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit (Art. 33(3) PCT). Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, Hydrogele bereitzustellen, die einerseits eine verbesserte mechanische Stabilität aufweisen und sich andererseits durch eine gesteigerte Flüssigkeit-Permeabilität der gequollenen Gelteilchen auszeichnen. Die Aufgabe sollte ohne eine der üblichen Vernetzer-substanzen gelöst werden (Seite 2, Zeilen 24-29).

Diese Aufgabe wird im Stand der Technik nicht erwähnt; auch nicht in dem nächstliegenden Dokument (1) WO-A-9 317 066. Darin ist zwar erwähnt, daß die Mischung der Komponenten in Wasser erfolgen kann; die trockene Mischung des Polymeren mit der Siliciumverbindung wird jedoch bevorzugt (Seite 2, Zeile 28 bis Seite 3, Zeile 6). Im übrigen sind die im vorliegenden Anspruch 1 genannten Alkalisilicate in (1) nicht genannt. Der Fachmann konnte zur Lösung der genannten Aufgabe deshalb aus (1) keine Anregung entnehmen.

3. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT): gegeben

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/980442</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 08850</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>18/11/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/11/1998</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgend Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USP).**

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F20/04 A61L15/18 A61L15/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 17066 A (ALLIED COLLOIDS LTD.) 2. September 1993 (1993-09-02)	
A	US 5 032 628 A (SU CHOI) 16. Juli 1991 (1991-07-16)	
A	EP 0 471 595 A (SOC. FRANCAISE HOECHST) 19. Februar 1992 (1992-02-19)	
A	EP 0 629 411 A (SANYO CHEM. IND.) 21. Dezember 1994 (1994-12-21)	
A	CH 185 779 A (P. HARTMANN A.G.) 2. November 1936 (1936-11-02)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 2000

Abesenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08850

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9317066	A	02-09-1993	AU 3638193 A MX 9300923 A ZA 9301195 A	13-09-1993 29-07-1994 21-02-1994
US 5032628	A	16-07-1991	KR 9108293 B	12-10-1991
EP 471595	A	19-02-1992	FR 2665903 A CA 2045425 A JP 4256435 A US 5147921 A	21-02-1992 15-02-1992 11-09-1992 15-09-1992
EP 629411	A	21-12-1994	FI 942915 A JP 7088171 A	19-12-1994 04-04-1995
CH 185779	A		NONE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**